Über die Kondensation von Chloralhydrat mit β-Naphtol, Resorzindimethyläther und Resorzinmonomethyläther.

AUSZUG

aus der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Philosophischen Fakultät

der Hessischen Ludwigs-Universität

zu Giessen

eingereicht von

Wilhelm Wamser

aus Butzbach.

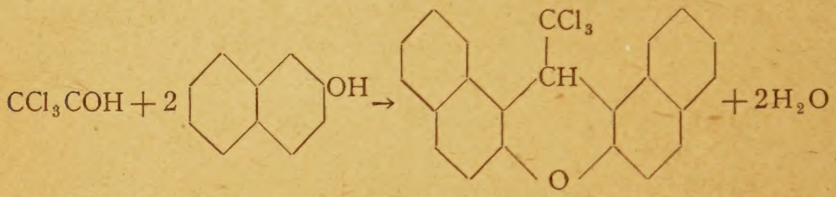
Genehmigt durch den Prüfungsausschuß am 2. März 1922.

Berichterstatter: Dr. Elbs und Dr. Schaum.

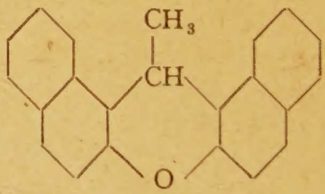
Gießen 1922

v. Münchow'sche Univ.-Druckerei Otto Kindt Wwe.

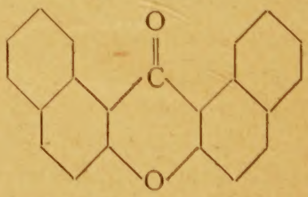
Die Kondensation von Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen bezw. Phenolen, die seit 1872 in zahlreichen Beispielen insbesondere von Adolf v. Baeyer und von Elbs und deren Schülern durchgeführt worden ist, wurde auch auf die Naphtole ausgedehnt. Elbs und Hörmann fanden[1]), dass bei der Kondensation von Chloralhydrat und β-Naphtol neben dem bekannten Reaktionsverlauf noch eine Verätherung der beiden Naphtolhydroxylgruppen eintrat, sodass ein Xanthenring entstand. Der Vorgang verläuft also folgendermassen:



Der Körper, der nach Elbs und Hörmann in einer Ausbeute von 14—16% erhalten wurde, konnte von Elbs[2]) durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol in das von Claissen[3]) dargestellte Äthylidendi-β-naphtylenoxyd übergeführt werden.



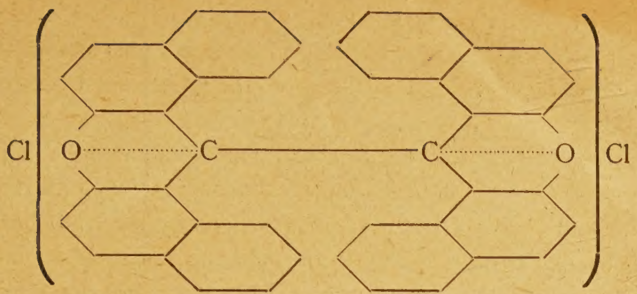
Durch Oxydation des Kondensationsproduktes erhielt Elbs[4]) einen Körper, der identisch ist mit dem von Claus und Ruppel[5]) durch Oxydation von Äthylidendi-β-naphtylenoxyd erhaltenen Di-β-naphtylenketonoxyd.



Durch Oxydation des Körpers mit Braunstein und Salzsäure erhielt A. Werner[6]) ein rotbraunes Kristallpulver mit grünem Oberflächenschimmer, das er als Bi-dinaphtoxanthoxoniumchlorid ansprach.

---

[1]) J. pr. 47. 66. [2]) J. pr. 47. 66. [3]) Ann. 237. 270. [4]) J. pr. 47. 68.
[5]) J. pr. 41. 48. [6]) Ann. 322. 346.



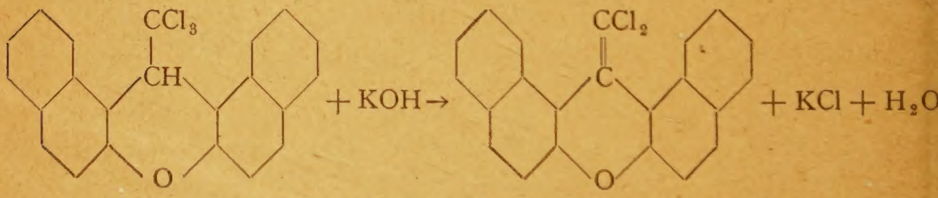
Die Kondensation von β-Naphtol mit Chloralhydrat zu Dinaphtylenoxydtrichloräthan wurde nach der Vorschrift von Elbs J. pr. 47.66 ausgeführt. Die Ausbeute an reinem Material betrug jedoch nur 8 %.

Zur Erhöhung der Ausbeute wurde versucht, die Menge des bei der Kondensation zur Verhinderung der Harzbildung zugesetzten Eisessigs zu variieren. Die Versuche blieben erfolglos. Weiterhin wurde die Reaktion so ausgeführt, dass das Naphtol in Benzol und das Chloralhydrat in Eisessig gelöst und dann beide Flüssigkeiten nach und nach gemischt wurden. Die Voraussetzung, dass das Benzol weit langsamer kondensiert als Naphtol, erwies sich hier als nicht verwertbar; der Versuch lieferte kein einheitliches Produkt. Durch Verwendung von Essigester an Stelle von Benzol als Lösungsmittel für Naphthol wurde jedoch die Ausbeute von 8 auf 14 % erhöht. Der Essigester konnte aber nicht wiedergewonnen werden, sodass ein allzugrosser Materialverlust entstand. Wurde die Kondensation derart ausgeführt, dass das Chloralhydrat-Naphtolgemisch langsam in die Gesamtmenge Schwefelsäure eingetragen wurde, so konnte die Ausbeute nicht über 8 % gesteigert werden, selbst nicht bei Anwendung der doppelten Menge Chloralhydrat.

Nun wurden die Harzrückstände selbst untersucht. Tagelanges Kneten mit Wasser führte zu einem nicht kristallisierbaren graubraunen Pulver. Mit Natronlauge entstand eine tief blauschwarzgefärbte Lösung. Verbindungen mit verätherten OH-Gruppen konnten also nicht mehr anwesend sein. Die Azetylierung ergab eine blauschwarze, schmierig-ölige Masse, die nicht weiterverarbeitet werden konnte. Bei der Nitrierung des Harzrückstandes entstand ein gelber, nicht kristallisierbarer Körper. Ein Benzoylierungsversuch des nitrierten Produktes lieferte einen ebensowenig kristallisierbaren Körper. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure vor und nach der Benzoylierung trat zwar in jedem Falle nach längerer Zeit Lösung und Aufhellung ein, die vermuteten Amidoverbindungen konnten jedoch

nicht nachgewiesen und gefasst werden, auch dann nicht, wenn die reduzierten Produkte der nochmaligen Benzoylierung unterworfen wurden. Wurde das Nitrierungsprodukt in Kalilauge gelöst und die tiefrot gefärbte Lösung durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert, so schied sich eine braune schmierige Masse ab. Eine fraktionierte Fällung der restierenden Lösung mit Essigsäure führte zu weiteren schmierigen Abscheidungen. Aus der jetzt zurückbleibenden Lösung schied sich ein gelber, sehr schlecht kristallisierender Körper vom ungefähren Schmelzpunkt des 1-Nitro-2-Naphtols aus, der jedoch durch Überführen in das Natriumsalz und Fällen mit Blei- oder Baryumsalzen nicht als solches erkannt werden konnte. Die Untersuchungen der Harzrückstände wurden damit abgebrochen.

Nun wurde zunächst versucht, das Dinaphtylenoxydtrichloräthan durch HCl-Abspaltung in das Dinaphtylenoxyddichloräthylen überzuführen. Zweitägiges Kochen des Körpers mit einem geringen Überschuss von alkoholischer Kalilauge liess eine nur äusserst geringe HCl-Abspaltung wahrnehmen, während das aus der Lösung kristallisierende Produkt sich als Ausgangsmaterial erwies. Die Reaktion war also wohl nur in ganz geringem Grade nach der Gleichung erfolgt:



Wurde das Ausgangsmaterial in Xylol gelöst und mit der vierfachen Menge alkoholischer Kalilauge ca. 50 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so konnte zwar ein kristallisationsfähiges Produkt nicht erhalten werden, die rohe Titration der Mutterlauge ergab jedoch die annähernd quantitative Abspaltung von 1 Mol HCl. Wurde an Stelle von alkoholischer Kalilauge Chinolin als Abspaltungsmittel verwandt, so hinterblieb eine dunkelbraune verschmierte Masse, während die Titration nach dem Abdestillieren des Chinolins mit Wasserdampf die Abspaltung von 3 Molen HCl ergab. Es hatten also alle 3 Cl-Atome die Verbindung verlassen und es war eine weitgehende Zersetzung eingetreten.

Die bereits von Elbs und Hörmann ausgeführte Nitrierung[1]) des Dinaphtylenoxydtrichloräthans wurde wiederholt. Hierbei wurden

[1]) Diss. Freiburg 1889.

zwei Produkte erhalten, von denen das eine in Azeton nicht löslich war und sich bei 300° zu zersetzen begann (Hörmann!), während das andere aus Azeton kristallisierte und keinen einheitlichen Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt (235—255°) zeigte. Weitere Versuche wurden deshalb mit den Nitrierungsprodukten nicht angestellt.

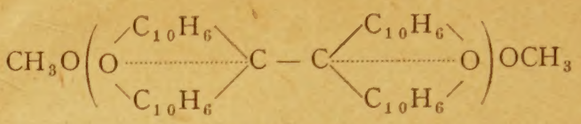
Brom wirkte in der Kälte auf Dinaphtylenoxydtrichloräthan weder in Eisessig- noch in Chloroformlösung ein, auch nicht bei Zusatz von Eisenpulver. Wurde der Körper jedoch in Tetra- oder Pentachloräthan gelöst und unter Zusatz von Eisenpulver mit Brom längere Zeit zum Sieden erhitzt, so bewies die reichliche Entwicklung von HBr-Gas, dass Reaktion eingetreten war. Das Produkt war eine schwarzbraune Masse, die sich in Azeton löste, aber nicht kristallisiert zu erhalten war. Der Schmelzpunkt lag ungefähr bei 120°, sodass angenommen werden musste, dass ein einheitlich bromiertes Produkt nicht vorlag.

Wurde Dinaphtylenoxydtrichloräthan in Pentachloräthan gelöst und unter Zusatz von Eisenpulver in die siedende Lösung Chlor bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung eingeleitet, so schieden sich beim Erkalten rotbraune, grün fluoreszierende Blättchen aus; der aus der Mutterlauge nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasserdampf erhaltene Körper erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Die rotbraunen Blättchen wurden zur Entfernung des Eisens mit konzentrierter Salzsäure gekocht und mit heissem Wasser ausgewaschen. Sie zeigten den Schmelzpunkt 272°. Die Anwendung von Jod als Chlorüberträger ergab eine geringere Ausbeute, während bei Ausführung der Reaktion ohne Chlorüberträger zwar eine reichliche HCl-Entwicklung beobachtet wurde, das Produkt aber aus einer schmierigen braunen Masse bestand. Da das Aussehen der Blättchen sowie die beim Erhitzen des Körpers mit Azeton oder Amylalkohol eintretende Veränderung nicht auf ein einfaches Chlorierungsprodukt schliessen liessen, wurde vermutet, dass hier das von Alfred Werner dargestellte Bi-dinaphtoxantoxoniumchlorid vorliege. Durch Verreiben mit Natriumbisulfitlösung ging das Produkt in ein farbloses über, das aus Wasser in Nadeln kristallisierte und durch starke Säuren wieder in das braune verwandelt werden konnte (Werner's Bi-dinaphtoxanthyldisulfosaures Natrium)[1].

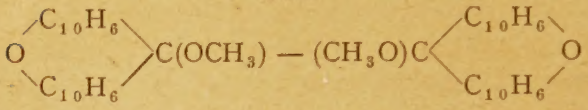
$$O{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}C\,(SO_3Na) — (SO_3Na)\,C{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$$

[1]) Ann. 322. 346, C. 1902 [2] 430.

Ebenso wurden das Methylat und das Äthylat dargestellt und als solche charakterisiert [1]).



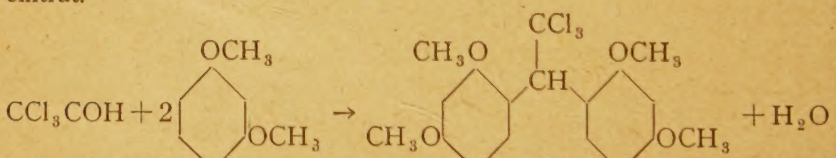
oder



Durch Verreiben mit Isobutylalkohol wurde das Isobutylat erhalten, das aus Isobutylalkohol in schmalen farblosen Täfelchen kristallisierte, bei 117° schmolz und durch Salzsäure wieder in das Oxoniumchlorid zurückverwandelt wurde.

Einmal schieden sich bei einer Chlorierung neben den rotbraunen Blättchen blutrote Nadeln ab, die nach dem Kochen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Xylol farblos und seideweich wurden und den Schmelzpunkt 258° zeigten. Da eine Chlorbestimmung nach Jannasch versagte und das Produkt bei weiteren Chlorierungen nicht mehr zu erhalten war, konnte die Zusammensetzung des Körpers nicht ermittelt werden. Möglicherweise lag hier das Dichlor-dinaphtylenoxydtrichloräthan vor.

Die Kondensation von Chloralhydrat mit Resorzindimethyläther [2]) wurde mit den berechneten Mengen ausgeführt und der Mischung solange Schwefelsäure zugesetzt, als noch Erwärmung eintrat.



Beim erstmaligen Ausführen der Kondensation hinterblieb beim Lösen des Produktes in Alkohol eine geringe Menge eines farblosen kristallinen Körpers, der bei 210° sich zu zersetzen begann. Später wurde er nicht mehr erhalten. Der in Alkohol lösliche Teil des Kondensationsproduktes konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Erst nach tagelangem Kneten mit Wasser wurde ein einigermassen kristalliner, aber immer noch harziger Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei 85° lag. Seine Lös-

---

[1]) Desgl. [2]) Seine Darstellung s. Ann. 327. 115.

lichkeit in Alkohol war ausserordentlich gross. Durch etwa sechsstündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge konnte kein kristallisationsfähiges HCl-Abspaltungsprodukt gefasst werden, während die rohe Titration die ungefähr quantitative Abspaltung von 1 Mol HCl erwies.

Chloralhydrat und Resorzinmonomethyläther[1]) ergaben nur ohne Zusatz von Eisessig ein festes Kondensationsprodukt. Der Körper war von violetter Farbe und zerfiel nach tagelangem Kneten mit Wasser in ein ebenso gefärbtes Pulver. Kristallisation war nicht zu erreichen. In Natronlauge war der Körper vollkommen löslich, ein Beweis, dass die freien OH-Gruppen sich nicht veräthert hatten. Die Benzoylierung bezw. Methylierung des Produktes lieferte keine brauchbaren Körper. Die Untersuchungen über die beiden letztgenannten Kondensationsprodukte wurden deshalb nicht fortgesetzt.

Zusammenfassung der Resultate:

1. Die bei der Kondensation von Chloralhydrat mit β-Naphtol erhaltene Ausbeute von 8% reinem Dinaphtylenoxydtrichloräthan kann durch reichlichen Zusatz von Essigester auf 14% erhöht werden.

2. Die Untersuchung der Harzrückstände führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

3. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dinaphtylenoxydtrichloräthan in Xylollösung wird 1 Cl pro Mol abgespalten. Das Abspaltungsprodukt ist nicht rein zu erhalten.

4. Die Nitrierung des Dinaphtylenoxydtrichloräthans nach Elbs und Hörmann führt zu 2 Körpern, deren einer in Azeton löslich ist und keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigt, während der andere den Angaben von Hörmann entspricht.

5. Die Bromierung des Kondensationsproduktes in Pentachloräthanlösung bei Gegenwart von Eisen ergibt kein einheitliches Produkt.

6. Einwirkung von Chlor unter gleichen Bedingungen führt zu dem von Werner erhaltenen Bi-dinaphtoxantoxoniumchlorid, das mit Isobutylalkohol ein Isobutylat liefert.

7. Resorzindimethyläther kondensiert mit Chloralhydrat zu einem nicht kristallisierbaren Produkt. HCl-Abspaltung verläuft quantitativ, ohne jedoch einen reinen Körper zu liefern.

8. Resorzinmonomethyläther kondensiert unter Bildung eines nicht kristallisierbaren Körpers ohne Verätherung der freien OH-Gruppen.

[1]) Seine Darstellung s. Ann. 327. 115.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Wamser, evangelischer Konfession, bin am 10. Febr. 1897 als Sohn des verstorbenen Oberlehrers Prof. Albert Wamser zu Butzbach geboren. Vom 6. bis 9. Lebensjahr besuchte ich die Volksschule, sodann die Realschule meiner Vaterstadt. Ostern 1912 trat ich in das Realgymnasium zu Giessen ein, das ich im August 1914 mit der Notreifeprüfung verliess. Hierauf war ich bis November 1916 im Kriegssanitätsdienst tätig. Ostern 1915 wurde ich an der Universität Giessen immatrikuliert und widmete mich, soweit es der Lazarettdienst erlaubte, dem Studium der Chemie. Im März 1917 erhielt ich die Stelle eines Betriebschemikers in der Pulverfabrik Oberkleen bei Wetzlar; im August 1917 wurde ich zum Militärdienst eingezogen, aber bald darauf, da nicht kriegsverwendungsfähig, zur Dienstleistung in der Pulverfabrik Albertwerke zu Worms a. Rh. entlassen. Im November 1918 nahm ich meine Studien wieder auf, bestand am 10. Mai 1920 den anorganischen, am 22. Mai 1921 den organischen Teil des Verbandsexamens und übernahm hierauf die vorliegende Arbeit. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Übungen der Herren Elbs, König, Schaum, Brand, Harrassowitz, Skalweit, Gmelin, Briefs und Valeton.